

⑫ 公表特許公報(A)

昭63-503392

⑬ 公表 昭和63年(1988)12月8日

⑭ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

C 08 G 65/48
C 08 L 71/04

NQU
LQP

7602-4J
8830-4J ※

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全12頁)

⑯ 発明の名称 官能化されたポリフェニレンエーテル、その製造方法およびそれから製造されたポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物

⑰ 特 願 昭62-504460

⑱ 出 願 昭62(1987)5月20日

⑲ 翻訳文提出日 昭63(1988)1月27日

⑳ 国 際 出 願 PCT/US87/01127

㉑ 国際公開番号 WO87/07281

㉒ 国際公開日 昭62(1987)12月3日

優先権主張 ㉓ 1986年5月27日 ㉔ 米国(US) ㉕ 866,661

⑳ 発 明 者 ブラウン、スターリング・ブルース アメリカ合衆国、12308、ニューヨーク州、スケネクタディ、ローザ・ロード、3番

㉑ 発 明 者 マクファイ、デニス・ジョン アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、スケネクタディ、ベルモント・アベニュー、1567番

㉒ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番

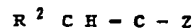
㉓ 代 理 人 弁理士 生 沼 徳二

㉔ 指 定 国 AU, BR, JP, KR

最終頁に続く

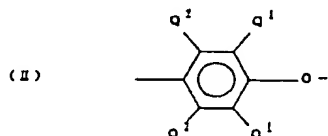
要 求 の 範 囲

(1) ポリフェニレンエーテルを、式



〔式中、 R^1 は水素または低級アルキルであり、 R^2 は水素または実質的に不活性な置換基であり、Z は加水分解によって除去されない少なくとも1個のリンもしくはケイ素原子または少なくとも1個のエポキシもしくはラクタム基を含有する反応性の基である〕の少なくとも1種の置換可能なオレフィン系化合物と反応させることからなる、官能化されたポリフェニレンエーテルの製造方法。

(2) ポリフェニレンエーテルが、式



を有する構造単位の複数個からなる〔ただし、前記単位の各々において、それぞれ独立して、各 Q^1 は、それぞれ独立して、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、またはハロ炭化水素オキシ(ただし、少なくとも2個

の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている)であり、各 Q^2 はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、または Q^1 に対して定義したようなハロ炭化水素オキシである〕、請求項1記載の方法。

(3) ポリフェニレンエーテルがポリ(2,6-グメチル-1,4-フェニレンエーテル)である、請求項2記載の方法。

(4) R^1 が水素またはメチルであり、 R^2 が水素である、請求項2記載の方法。

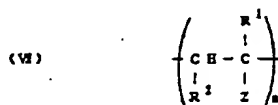
(5) オレフィン系化合物がグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルエチルマレエート、グリシジルエチルフマレート、アリルグリシジルエーテル、N-ビニルカプロラクタム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ジエチルビニルホスホネートまたはジ-(2-クロロエチル)ビニルホスホネートの少なくとも1種であり、遊離基開始剤の存在下およそ100~350度の範囲の温度で反応を行なう、請求項4記載の方法。

(6) 請求項2記載の方法によって製造された、官能化されたポリフェニレンエーテル。

(7) 請求項3記載の方法によって製造された、官能化されたポリフェニレンエーテル。

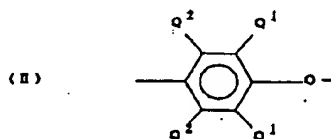
(8) 請求項5記載の方法によって製造された、官能化されたポリフェニレンエーテル。

(9) 式



〔式中、 R^1 は水素または低級アルキルであり、 R^2 は水素または實質的に不活性な置換基であり、 Z は加水分解によって除去されない少なくとも1個のリンもしくはケイ素原子または少なくとも1個のエポキシもしくはラクタム基を含有する反応性の基であり、 n は少なくとも1である〕を有する成分を少なくとも1個含有する官能化されたポリフェニレンエーテルを含む組成物。

(10) ポリフェニレンエーテルが、式



を有する構造単位の複数個からなる〔ただし、前記単位の各々において、それぞれ独立して、各 Q^1 は、それぞれ独立して、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、またはハロ炭化水素オキシ（ただし、少なくとも2個

の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）であり、各 Q^2 はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、または Q^1 に対して定義したようなハロ炭化水素オキシである〕、請求項14記載の組成物。

(15) ポリフェニレンエーテルがポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)であり、さらに衝撃改質剤を樹脂成分の約4~25重量%の量で含有する、請求項15記載の組成物。

(17) 衝撃改質剤の樹脂が、スチレンと共役ジエンとのジブロックコポリマーまたはスチレン末端ブロックと共役ジエン中央ブロックとを有するトリブロックコポリマーであり、ポリフェニレンエーテル100部当たり約50重量部までの量で存在する、請求項15記載の組成物。

(18) ジニンブロックが選択的に水素化されている、請求項17記載の組成物。

(19) ポリアミドがナイロン-66である、請求項18記載の組成物。

(20) オレフィン系化合物がグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルエチルマレエー

の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）であり、各 Q^2 はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、または Q^1 に対して定義したようなハロ炭化水素オキシである〕、請求項9記載の組成物。

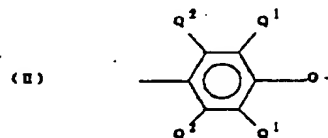
(11) ポリフェニレンエーテルがポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)である、請求項10記載の組成物。

(12) R^1 が水素またはメチルであり、 R^2 が水素である、請求項10記載の組成物。

(13) Z がホスホン酸、ホスホン酸エステル、シリル、シロキサン、グリシジルまたは ϵ -カプロラクタム基を含有する、請求項12記載の組成物。

(14) 少なくとも1種のポリフェニレンエーテルおよび少なくとも1種のポリアミドを含み、前記ポリフェニレンエーテルの少なくとも一部が請求項6記載の官能化されたポリフェニレンエーテルである、樹脂組成物。

(15) ポリアミドがナイロン-6またはナイロン-66であり、ポリフェニレンエーテルが、式



ト、グリシジルエチルマレートおよびアリルグリシジルエーテルの少なくとも1種である、請求項15記載の組成物。

官能化されたポリフェニレンエーテル、その
製造方法およびそれから製造されたポリフェ
ニレンエーテル・ポリアミド組成物

本出願は1986年5月27日に出版された米国出願第
866, 651号の一部継続出願に基づく。

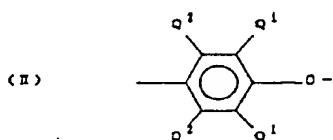
本発明は官能化されたポリフェニレンエーテルならびに
それらの製造および用途に係る。

ポリフェニレンエーテルは、優れた加水分解安定性、寸
法安定性および誘電特性を特徴とする、広く用いられてい
る1群の熱可塑性エンジニアリング樹脂である。これらは
また多くの状況の下で高温条件に耐性でもある。ポリフェ
ニレンエーテルを含有する多くの組成物は脆性であるため、
エラストマーのような衝撃改質剤とブレンドして成形用の
組成物を形成することが多い。

ポリフェニレンエーテルを自動車部品のような物品の成
形に使用する際に妨げとなる欠点は、ガソリンのような非
極性の溶剤に対して耐性が低いことである。溶剤耐性を増
大させるには、ポリフェニレンエーテルを結晶化度が高く
したがって溶剤耐性が高い樹脂とブレンドするのが望まし
い。そのような樹脂の実例としてはポリアミドと、ポリ
(アルケレンジカルボキシレート)を始めとする線状ポリ
エステルとがある。しかし、そのようなブレンドは相分離

らは嚴重上、特に強靱性および耐熱性が要求される用途に
おいてエンジニアリングプラスチックとして広く使われて
いる。その発見以来数多くの改質がなされて来ており、
それらは、後述のものも含めてすべて本発明に適用で
きるが後述のものに限定されることはない。

ポリフェニレンエーテルは複数個の、次式を有する構造
単位からなる。

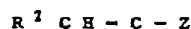


これらの単位の各々において、それぞれ独立して、各 Q^1
はそれぞれ独立して、ハロゲン、第一級か第二級の低級ア
ルキル（すなわち炭素原子を1個まで含有するアルキル）、
フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキ
シ、またはハロ炭化水素オキシ（ただし、少なくとも2個
の炭素原子がハロゲン原子と炭素原子を隔てている）であ
り、各 Q^2 はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級
か第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化
水素オキシ、または Q^1 に対して定義したハロ炭化水素オ
キシである。適切な第一級の低級アルキルの例はメチル、
エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、イソブチル、 n -ア
ミル、イソアミル、2-メチルブチル、 n -ヘキシル、2-

とブチルを含むことが多い。典型的な場合、それらは不
完全に分散した大きいポリフェニレンエーテル分子を含有
しており、2つの樹脂相の間に相間相互作用はない。その
ようなブレンドから作成した成形部品は一般に衝撃強さが
極端に低いのが特徴である。

本発明は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドや線状
ポリエステルのようなポリマーとのブレンドを相溶化する
ことができる官能化されたポリフェニレンエーテル組成
物を包含する。また、望ましい性質をもった新規なポリフェ
ニレンエーテル・ポリアミド組成物も包含する。

本発明は、その一面において、ポリフェニレンエーテル
を次式の置換可能なオレフィン系化合物の少なくとも1種
と反応させることからなる、官能化されたポリフェニレン
エーテルの製造方法に関する。



(I)

R^1

ここで、 R^1 は水素か低級アルキル、 R^2 は水素か実質的
に不活性な置換基、 Z は加水分解で除去されない少なくと
も1個のリン原子かケイ素原子または少なくとも1個のエ
ポキシ基かラクタム基を含有する反応性の基である。こう
して製造される官能化されたポリフェニレンエーテルは本
発明のもうひとつの一面である。

ポリフェニレンエーテル（ポリフェニレンオキサイドと
もいわれる）はよく知られた1群のポリマーである。これ

3-ジメチルブチル、2-、3-または4-メチルベンチ
ルおよび対応するヘプチル基である。第二級の低級アル
キルの例はイソプロピル、4-sec-ブチルおよび3-ベン
チルである。アルキル基はいずれも分枝より直鎖が好まし
い。各 Q^1 がアルキルかフェニル、特に C_{1-4} アルキルで、
各 Q^2 が水素であることが最も多い。適切なポリフェニ
レンエーテルはたくさんの特許に開示されている。

ホモポリマーとコポリマーのどちらのポリフェニレン
エーテルも包含される。適したホモポリマーは、たとえば2-
6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含有す
るものである。適切なコポリマーとしてはそのような単位
を（たとえば）2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニ
レンエーテル単位と共に含有するランダムコポリマーがあ
る。たくさん例示したランダムコポリマーおよびホモポリ
マーが特許文献に開示されている。

また、分子重、溶解粘度および/または衝撃強さのよう
な性質を改変する成分を含有するポリフェニレンエーテル
も包含される。このようなポリマーは特許文献に記載され
ており、アクリロニトリルやビニル芳香族化合物（たと
えばスチレン）のようなビニルモノマーまたはポリスチレン
やエラストマーのようなポリマーを、公知のやり方でポリ
フェニレンエーテルにグラフトさせることによって製造し
得る。この生成物は通常グラフト化された部分とグラフト
化されていない部分を両方とも含有する。別の適切なポリ
マーは、カップリング剤を2つのポリフェニレンエーテル

組のヒドロキシ基と公知の方法で反応させてこれらのヒドロキシ基とカップリング剤との反応生成物を含む分子量のより高いポリマーとして生成せしめたカップル化ポリフェニレンエーテルである。カップリング剤の实例は低分子量のポリカーボネート、キノン類、複素環式類およびホルマール類である。

一般にポリフェニレンエーテルは、ゲル透過クロマトグラフィーで測定したとき、数平均分子量が約3,000~40,000の範囲内で、重量平均分子量が約20,000~60,000の範囲内である。その固有粘度は、25℃のクロロホルム中で測定して、約0.35~0.6 dl/gの範囲であることが最も多い。

典型的な場合ポリフェニレンエーテルは、少なくとも1種の対応するモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化カップリングによって製造される。特に有用で容易に入手できるモノヒドロキシ芳香族化合物は、2,6-キシレンール〔この場合、各 Q^1 はメチルで各 Q^2 は水素であり、したがってポリマーはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)と特徴付けられる〕、および2,3,5-トリメチルフェノール(この場合、各 Q^1 と一方の Q^2 はメチルで他方の Q^2 は水素である)である。

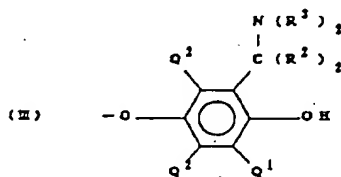
酸化カップリングによるポリフェニレンエーテルの製造用としてさまざまな触媒系が知られている。触媒の選択に対して特に制限はなく、公知の触媒のいずれも使用することができる。ほとんどの場合これらは銅、マンガンまたは

コバルトの化合物のような少なくとも1種の重金属化合物を、通常はさまざまな他の物質と共に含有する。

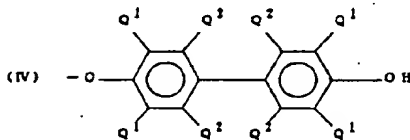
好ましい触媒系の第1の群は銅化合物を含有するもので構成される。そのような触媒は、たとえば米国特許第3,306,874号、第3,306,875号、第3,914,286号および第4,028,341号に開示されている。それらは通常、第一銅または第二銅イオン、ハライド(すなわちクロライド、ブロマイドまたはヨーダイド)イオンおよび少なくとも1種のアミンの組合せである。

マンガン化合物を含有する触媒系は第2の好ましい群を構成する。それらは一般に、二価のマンガンがハライド、アルコキシドまたはフェノキシドのようなアニオンと組合わされているアルカリ性の系である。このマンガンは、ジアルキルアミン、アルカノールアミン、アルキレンジアミン、o-ヒドロキシ芳香族アルデヒド、o-ヒドロキシアゾ化合物、ω-ヒドロキシオキゲムのような1種以上の酸化剤および/またはキレート剤との錯体として存在していることが最も多い。

本発明の目的にとって有用なポリフェニレンエーテルの中には、次式の末端基を少なくとも1個有する分子を含むものがある。



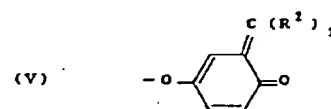
および



ここで、 Q^1 と Q^2 は既に定義した通りであり、各 R^2 はそれぞれ独立して水素かアルキルであるが、両方の R^2 基中の炭素原子の総数は8以下であり、各 R^3 はそれぞれ独立して水素か C_{1-8} の第一級アルキル基である。各 R^2 が水素で、各 R^3 がアルキル、特にメチルかn-ブチルであるのが好ましい。

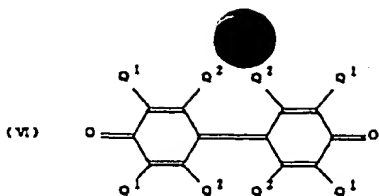
式IIIのアミノアルキルで置換された末端基を含有するポリマーは、特に銅・マンガンを含む触媒を用いる場合、酸化カップリング反応混合物の成分のひとつとして適当な第一級か第二級のモノアミンを混入することによって得ることができる。そのようなアミン類、特にジアルキルアミン類、好ましくはジ・n-ブチルアミンやジメチルアミン

は、ポリフェニレンエーテルに化学的に結合されることが多く、1個以上の Q^1 基上のα-水素原子のひとつと置き代わることによって化学結合されるのが最も普通である。主要な反応部位はポリマー鎖の末端単位上のヒドロキシ基に隣接する Q^1 基である。その後さらに加工および/またはブレンドする間にこのアミノアルキルで置換された末端基は、おそらくは次式のキノンメチド型の間体が関与するいろいろな反応を受け得る。



このとき数多くの有益な効果に伴うが、衝撃強さと他のブレンド成分との相溶性とが増大することが多い。米国特許第4,054,553号、第4,092,294号、第4,477,649号、第4,477,851号および第4,517,341号参照。

式IVの4-ヒドロキシビフェニル末端基をもつポリマーは、特に銅・ハライド・第二級または第三級アミンの系において、次式のジフェノキノン副生物が存在する反応混合物から得られるのが典型である。



この点については、やはり米国特許第4,477,849号の開示が関連しており、また米国特許第4,234,708号と第4,482,897号の開示も関連している。このタイプの混合物中のジフェノキノン最終的にはかなりの割合で、多くは末端基としてポリマー中に取込まれる。

上記の条件下で得られる多くのポリフェニレンエーテルでは、ポリマー分子のかなりの割合、典型的にはポリマーの約90重量%もをなす割合が式IIIとIVのいずれか一方、またはしばしば両方を有する末端基を含有する。しかしながら、別の末端基が存在していてもよく、本発明はその最も広い意味においてポリフェニレンエーテル末端基の分子構造に依存するものではないと理解すべきである。

以上のことから、本発明での使用が考えられるポリフェニレンエーテルには構造単位や附随的な化学的特徴の変化に関係なく現在知られているものがすべて包含されることは当業者には明らかであろう。

本発明によるとポリフェニレンエーテルは、式Iの少なくとも1種の重合可能なオレフィン系化合物と反応される。この式中のR¹基は、水素か低級アルキル（すなわち炭素

クリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルエチルマレエート、グリシジルエチルフマレート、アリルグリシジルエーテル、N-ビニルカプロラクタム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ジエチルビニルホスホネートおよびリ-(2-クロロエチル)ビニルホスホネートが含まれることは当業者には明らかであろう。グリシジル化合物が好ましい。

ポリフェニレンエーテルとオレフィン系化合物との反応はおよそ100~350℃の範囲の温度で行なうのが典型である。反応試薬の割合は所望の官能化の程度に応じて広く変化する。オレフィン系化合物対ポリフェニレンエーテルの重量比は約0.1~1.5:1の範囲が典型である。

この反応では遊離基開始剤を使用するのが有利であることが多い。典型的な開始剤は業界で公知であり、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシドおよびアゾビスイソブチロニトリルのような化合物が含まれる。遊離基開始剤の割合はポリフェニレンエーテルを基にして約1~10重量%の範囲であるのが典型である。

この反応は、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、o-トリクロロベンゼンまたは1,2,4-トリクロロベンゼンのような実質的に不活性の希釈剤の溶液中で行なうことができ、次いで官能化されたポリフェニレンエーテルをそれに対する非溶剤で沈澱させるといったような常用の操作によって単離する。この反応は溶融状態で行なうことも可

原子が1個までのアルキル)でよく、水素かメチルが好ましい。

R²基は水素かまたは使用する反応条件下で不活性な置換基でよい。置換基の実例はアルキル、アリール、カルボアルコキシおよびニトリルである。水素が好ましいことが多い。

Z基は少なくとも1個のリン原子かケイ素原子またはエポキシ基かラクタム基を含有する反応性の基である。この中のリン原子またはケイ素原子のうち少なくとも1個は加水分解によって除くことができない。したがってリンを含有する成分の実例はホスホン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸エステルおよびホスフィン酸エステルの成分であり、ホスホン酸とホスホン酸エステルの成分が好ましい。ケイ素を含有する成分の実例はシリルとシロキサン成分であり、トリスアルコキシシリルが好ましい。エポキシを含有する基はグリシジル基が好ましく、ラクタムを含有する基は公知のラクタムのいずれからでも誘導できる。例はピペララクタム、δ-バレロラクタム、ε-カプロラクタムおよびラウロラクタムである。ε-カプロラクタムが特に好ましい。

式Iの化合物はまた、ビニル基をリン原子やケイ素原子またはエポキシ基やラクタム基につないでいる各種の結合成分を含有していてもよい。結合成分の実例はカルボキシ基と酸素原子である。

したがって、式Iの適切な化合物としてグリシジルメタ

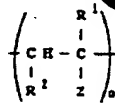
酸である。縮合反応はエクストルーダーや類似の装置内で便利に行なわれることが多い。

ポリフェニレンエーテルの官能化と同時にオレフィン系化合物の単独重合も多少起こるのがしばしば見られる。オレフィン系エポキシドの場合特にそうである。ホモポリマーが存在すると本発明の目的には有益でないで、その除去が推奨されることが多い。これは、典型的にはファクター(Factor)らによってジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polymer Sci.)ポリマー・レターズ版(Polymer Letters Ed.)第7巻、第205~209頁(1969年)に記載されているようなポリフェニレンエーテルのメチレンクロライド錯体の沈澱を含む通常の手段によって行なうことができる。

本発明の方法の実施の際に起こる官能化の正確な化学的性質は確実には分かっていない。主要な反応は、炭素-炭素二重結合と芳香族環またはその上の置換基、特に後者との熱的に開始される遊離基相互作用であり得る。その結果はビニル化合物から誘導された単一の成分および/またはグラフト化した側鎖を含む得る生成物が生成する。

しかし、この官能化は次式を有する成分の形態にあることが知られている。

(W)



ここで、 R^1 、 R^2 および Z は既に記載した通りであり、 n は少なくとも1、好ましくは1から約10までである。式(W)の成分を少なくとも1個含有する官能化されたポリフェニレンエーテルからなる組成物は本発明の別の一態である。

本発明の官能化されたポリフェニレンエーテルの製造を次の実施例で例示する。ここで各実施例で用いたポリフェニレンエーテルは、数平均分子量が約20,000、25でのクロロホルム中の固有粘度(IV)が0.48 dl/gのポリ-(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)であった。

実施例1～9

各種のオレフィン系化合物を遊離基開始剤としてのジクミルパーオキサイドと共に、クロロベンゼン(実施例1～3および5～8)または1,2,4-トリクロロベンゼン(実施例4)中のポリフェニレンエーテル溶液に加えた。この溶液を室温下で攪拌しながら加熱還流し、生成の官能化されたポリマーを冷却し、メタノールで沈澱させた。

実施例1～7と9の生成物は、約5重量%の濃度でメチ

表 1					
実施例	モノマーの種類	モノマー		開始剤の濃度	
		PPB 1g 当りのグラム	PPB 1g 当りの濃度 % (V/V)	PPB 反応 量 に対する 重量%	時間 (時)
1	グリシジルメタクリレート	0.58	3.8	4.3	3
2	グリシジルアクリレート	0.18	3.8	4.3	3
3	アリルグリシジルエーテル	0.48	3.7	4.3	3
4	1,2-エポキシ-1-オクタエン	0.18	4.9	8	3
5	N-ビニルカプロラクタム	1.0	1.7	1.8	3
6	ビニルトリメトキシシラン	0.43	3.4	4.3	3
7	ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン	0.58	3.1	4.3	3
8	ジエチルビニルホスホネート	1.0	4.6	7.5	1.5
9	リ-(2-クロロエチル)ビニルホスホネート	1.0	3.3	7.5	2

レンクロライドに溶かし、その溶液をメチレンクロライド固体が沈澱するまで攪拌し、過濾し、メチレンクロライドで洗浄し、オープンで乾燥して精製した。実施例8の生成物はトルエンに溶かし、メタノール中に沈澱させ、オープンで乾燥した。

関連するパラメーターを表1に挙げる。

実施例10

トルエン12.5 ml中のポリフェニレンエーテル12.5グラムの溶液に室温下で攪拌しながらグリシジルメタクリレート7 mlとベンゾイルパーオキサイド0.48グラムを加えた。この混合物を3時間還流加熱し、実施例1～9と同様にしてエポキシドで官能化されたポリフェニレンエーテルを単離した。

実施例11

ポリフェニレンエーテル970グラムと、グリシジルエチルマレエートとグリシジルエチルマレートの混合物30グラムとの混合物を290℃での二軸式エクストルーダーで押出した。得られたエポキシドで官能化されたポリフェニレンエーテルを、実施例1～7と同様にトルエンからメタノールで再沈澱させ、メチレンクロライド固体を形成させ、これを熱分解して精製した。

実施例12

ポリフェニレンエーテル2.2グラム、グリシジルメタクリレート0.5 mlおよびベンゾイルパーオキサイド0.1グラムの混合物を室温下で穏やかに攪拌しながら5分間320～330℃に加熱した。既に記載したようにトルエンに溶かし、メタノールで再沈澱させ、メチレンクロライド固体を形成させてこれを熱分解すると、所望のエポキシドで官能化されたポリフェニレンエーテルが得られた。

本発明の官能化されたポリフェニレンエーテルは、ポリフェニレンエーテルとポリアミドや環状ポリエステルとの

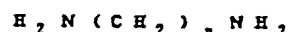
うなポリマーとの相溶化されたブレンドの製造に有用である。特に、前記官能化されたポリフェニレンエーテルはポリエステルやポリアミドとコポリマーを形成し、このコポリマーがそのようなブレンドの相溶化のために使用できる。ポリフェニレンエーテル・ポリエステルコポリマーを含む組成物は1986年5月27日に出願された前記の米国出願第866,661号に開示され、かつクレームされている。本発明のもうひとつの一面は少なくとも1種のポリフェニレンエーテルと少なくとも1種のポリアミドを含む樹脂組成物であり、そのポリフェニレンエーテルの約10～90%、好ましくは約10～50重量%が本発明の官能化されたポリフェニレンエーテルである。

この組成物中に使用するのに適したポリアミドは、アミノ基とカルボン酸基との間に少なくとも2個の炭素原子を有するモノアミノ・モノカルボン酸もしくはそのラクタムの重合とか、または實質的に等モル割合の、アミノ基の間に少なくとも2個の炭素原子を含有するジアミンとジカルボン酸との重合とか、または上に定義したようなモノアミノカルボン酸もしくはそのラクタムと實質的に等モル割合のジアミンおよびジカルボン酸とを合わせたものの重合とかを始めとする公知の方法のいずれによっても製造しうる。(この「實質的に等モル」割合という用語は、厳密に等モルの割合と、得られるポリアミドの粘度を安定化させるために従来の技術で行なわれている等モルの割合から多少外れた割合との両方を包含する。)ジカルボン酸はその官能

性誘導体、たとえばエステルや酸塩化物の形態で使用してもよい。

ポリアミドの製造に有用な上記モノアミノ・モノカルボン酸またはそのラクタムの例としてはアミノ基とカルボン酸基との間に2～16個の炭素原子を含有する化合物があり、この炭素原子はラクタムの場合には $-CO-NH-$ 基と共に環を形成している。アミノカルボン酸およびラクタムの特定の例としては ϵ -アミノカプロン酸、ピチロラクタム、ピペロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタムならびに3-および4-アミノ安息香酸を挙げることができる。

ポリアミドの製造に使用するのに適したジアミンは直鎖と分枝鎖のアルキルジアミン、アリールジアミンおよびアルカリールジアミンを包含する。そのようなジアミンとしてはたとえば次の一般式で表わされるものがある。



ここで n は2～16の整数である。ジアミンの实例としてはトリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン(これが好ましいことが多い)、トリメチルヘキサメチレンジアミン、 m -フェニレンジアミンおよび m -キシリレンジアミンがある。

ジカルボン酸は次式で表わすことができる。



ここで Y は炭素原子を少なくとも2個含有する二価の脂肪族基か芳香族基である。脂肪族の酸の例はセバシン酸、オクタデカン二酸、スベリン酸、グルタル酸、ピメリン酸およびアジピン酸である。イソフタル酸やテレフタル酸のような芳香族の酸が好ましい。

ポリアミド、即ちナイロン(こう呼ばれることが多い)の典型例としては、たとえば、ポリアミド・6、66、11、12、63、64、6/10および6/12、ならびにテレフタル酸および/またはイソフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとから、アジピン酸と m -キシリレンジアミンとから、アジピン酸、アゼライン酸および2,2-ビス-(p -アミノシクロヘキシル)プロパンから、および、テレフタル酸と4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタンとからのポリアミドがある。それぞれ上記のポリアミドまたはそのブレンドの2種以上の混合物および/またはコポリマーも本発明の範囲内である。好ましいポリアミドはポリアミド・6、66、11および12であり、ポリアミド・66が最も好ましい。

官能化されたポリフェニレンエーテルとコポリマーを形成するのに有用な線状ポリエステルの中にはポリ(アルキレンジカルボキレート)がある。これらは通常次式の構造単位を少なくとも30個、最も普通には少なくとも50個含むのが典型である。



ここで、 R^4 は炭素原子を約2～10個含有する二価の脂肪族基か脂環式基であり、 R^5 は炭素原子を約2～10個、通常は約6～10個含有する二価の脂肪族基、脂環式基または芳香族基である。

このようなポリエステルは、ジヒドロキシ化合物と、ジカルボン酸またはそれらの無水物、酸塩化物もしくは低級アルキル(特にメチル)エステルのような官能性の誘導体、好ましくはエステルとの公知の反応によって製造するのが典型的である。

R^4 基は1種以上の脂肪族か脂環式の炭化水素基でよい。脂環式基が本発明の目的にとって脂肪族基と等価であるということは当業者には公知である。これらは、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール(これらは双方とも好ましい)、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,8-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよび2-ブテン-1,4-ジオールのようなジヒドロキシ化合物から誘導できる。またこれらは、ジヒドロキシ化合物の反応性を實質的に変更することのない置換基(たとえば、アルコキシ、ハロ、ニトリル)、またはヘテロ原子(たとえば、酸素もしくはイオウ)を含有する基であってもよい。この R^4 基は通常飽和である。

R⁴基はコハク酸、アジピン酸、マレイン酸、イソフタル酸およびテレフタル酸または類似の置換された酸やヘテロ原子を含有する酸のような酸から誘導できる。

最も普通の場合R⁴とR⁵は、典型的には炭素原子を約2〜10個含有する炭化水素基である。R⁴が脂肪族で、R⁵が芳香族であるのが好ましい。このポリエステルはポリ(アルキレンテレフタレート)、特にポリ(ニチレンテレフタレート)またはポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)【これらは以後それぞれ単に「ポリエチレンテレフタレート」および「ポリブチレンテレフタレート」ということがある】、とりわけ後者、が最も望ましい。そのようなポリエステルは次の特許に例示されているように業界では公知である。

第2,465,319号、第2,720,502号、

第2,727,881号、第2,822,348号、

第3,047,539号、第3,871,487号、

第3,953,394号、第4,128,528号。

これらのポリエステルは、60%（重量）のフェノールと40%の1,1,2,2-テトラクロロエタンの混合物中30℃での固有粘度（IV）によって決定された数平均分子量が約10,000〜70,000の範囲であることが最も多い。

またエラストマー性のポリエステルを使用することも考えられる。そのようなポリエステルは業界で公知であり、

ミド全体を基準にして、共重合したポリフェニレンエーテルのパーセントで表わすのが便利であり得ることが多い。これを決定するには、適切な溶剤、典型的にはトルエンかクロロホルムで未反応のポリフェニレンエーテルを抽出し、不溶性の残渣（コポリマーおよび残留しているポリエステルまたはポリアミド）をプロトン核磁気共鳴によって分析すればよい。

ポリエステル中のカルボキシ末端基の割合を最大にするのが好ましいことが多い。これを達成するには、典型的にはおよそ250〜300℃の範囲の温度でポリエステルの予備押出すればよいことがしばしばある。これらの条件下では分解と揮発によりヒドロキシ末端官能性基が明らかに失われ、カルボキシ末端基の割合の高いポリマーが生成する。

ポリフェニレンエーテル・ポリエステルコポリマー組成物の製造を次の実施例で例示する。

実施例13

実施例11の官能化されたポリフェニレンエーテルと数平均分子量が約40,000でカルボキシ末端基濃度が24.7マイクロ当量/グラムであるポリ(ブチレンテレフタレート)との各1グラムの1,2,4-トリクロロベンゼン25ml中の溶液を2日間還流加熱し、冷却した。既に記載したようにして未反応のポリフェニレンエーテルを除くことと共重合したポリフェニレンエーテルを40%含有

R⁴基の一部がポリオキシアルキレン（典型的にはポリオキシエチレンまたはポリオキシジトラメチレン）のようなソフトセグメント基およびε-カプロラク톤のようなラクトン環から誘導された単位である組成物によって例示される。このタイプのエラストマー性ポリエステルは数多く市販されており、たとえば、デュポン（DuPont）がハイトレル（HYTREL）という商標で、またゼネラル・エレクトリック（General Electric）がロモド（LOMOD）という商標で販売しているものが挙げられる。

コポリマー組成物を製造するには、官能化されたポリフェニレンエーテルとポリエステルまたはポリアミドとを溶液中または熔融状態で加熱する。反応温度はおよそ100〜350℃の範囲内が典型的であり、ポリエステルの場合およそ150〜290℃の範囲内が好ましい。官能化されたポリフェニレンエーテルとポリエステルまたはポリアミドとの割合は臨界的な意味をもたず、広い範囲に亘って調整して所望の特性を有するコポリマー組成物を得ることができる。しかし、ポリフェニレンエーテル・ポリアミド組成物は一般にポリフェニレンエーテルを約5〜75重量%、ポリアミドを約25〜95%含有する。

一般に、これらのコポリマー組成物はコポリマーを一部のみ含み、残りの部分はポリフェニレンエーテルとポリエステルまたはポリアミドとのブレンドである。組成物中のコポリマーのおよその割合は、ポリエステルまたはポリア

する所望のコポリマー組成物が得られた。

実施例14〜18

真空中、1,2,4-トリクロロベンゼン溶液中で等重量の実施例13のポリエステルと共に各種の官能化されたポリフェニレンエーテルを48時間加熱還流した。生成物を既に記載したようにしてアセトン中で沈澱させ、トルエンで抽出して単離した。その分析結果を表IIに挙げる（PPE=ポリフェニレンエーテル）。

表 II		
官能化されたPPEの 共重合したPPEの		
実施例	実施例	%
14	1	17
15	3	18
16	4	22
17	10	17
18	12	25

上述のコポリマー組成物と、これらを配合したポリフェニレンエーテル・ポリ(アルキレンジカルボキシレート)およびポリアミドのブレンドとは、高い衝撃強さ、良好な溶剤耐性およびその他の有利な性質をもっている。これらの特性のためこれらは成形品や押出品の製造に有用である。

このコポリマーを含有するブレンド中でポリフェニレンエーテル全体に対するポリエステルまたはポリアミドの固

量比は一般に約0.5-3.0:1の範囲であり、約0.9-2.5:1であることが最も多い。その中の共重合したポリフェニレンエーテルの割合は広く変化することができ、本質的にどんな量でもなんらかの性質の改善が可能である。ほとんどの場合、この割合は全樹脂成分の約10-80重量%の範囲である。

このブレンドはまたコポリマー、ポリフェニレンエーテルおよびポリエステルまたはポリアミド以外の成分を含有していてもよい。多くの事例で特に有用な他の成分は、ポリフェニレンエーテルと相溶性のある少なくとも1種のエラストマー性の衝撃改質剤である。それは一般に樹脂成分の約5-25重量%の量で存在する。

ポリフェニレンエーテル・ポリエステルまたはポリアミド組成物用の衝撃改質剤は業界でよく知られている。これらはオレフィン、ビニル芳香族モノマー、アクリル酸およびアルキルアクリル酸ならびにこれらのエステル誘導体、さらには共役ジエンから成る群の中から選択された1種以上のモノマーから誘導されているのが典型的である。特に好ましい衝撃改質剤は室温で弾性を示す天然および合成のポリマー材料を始めとするゴム状高分子材料である。これらにはホモポリマーと、ランダム、ブロック、ラジアルブロック、グラフトおよびコア・シェル型のコポリマーならびにこれらの組合せを含めたコポリマーの両方が含まれる。

本発明で使用可能なポリオレフィンまたはオレフィンを

がある。ABSタイプのグラフトコポリマーの代表例は、共役ジエン単独またはこれと共重合可能なモノマーとの組合せから誘導されたゴム質のポリマー骨格と、その上にグラフトされた、モノアルケニルアレーンモノマーおよびそれらの置換誘導体ならびにアクリロニトリルやアクリル酸とアルキルアクリル酸およびそれらのエステルのようなアクリル系モノマーから成る群の中から選択された少なくとも1種、好ましくは2種のモノマーとからなるものである。

ビニル芳香族モノマーから誘導される樹脂の特に好ましい亜群は、モノアルケニルアレーン（通常はスチレン）のブロックと、共役ジエン（たとえばブタジエンもしくはイソプレン）のブロックとからなり、ABおよびABAブロックコポリマーと改変されるブロックコポリマーである。この共役ジエンブロックは選択的に水素化されていてもよい。

適切なABタイプのブロックコポリマーは、たとえば、米国特許第3,078,254号、第3,402,159号、第3,297,793号、第3,265,765号および第3,594,452号ならびに英国特許第1,264,741号に開示されている。典型的な種類のABブロックコポリマーの例としては次のものを挙げる事ができる。

ポリスチレン・ポリブタジエン(SBR)

ポリスチレン・ポリイソブレン、および

ベースとするコポリマーには、ポリ(1-ブテン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、プロピレン・エチレンコポリマーなどが含まれる。別のオレフィンコポリマーとしては、1種以上の α -オレフィンと、たとえばアクリル酸およびアルキルアクリル酸ならびにこれらのエステル誘導体を始めとする共重合可能なモノマーとのコポリマー（たとえばエチレン・アクリル酸、-アクリル酸エチル、-メタクリル酸、-メタクリル酸メチルなど）がある。また、アイオノマー樹脂も適しており、これらは全体または一部が金属イオンで中和されていてもよい。

特に有用な1種の衝撃改質剤はビニル芳香族モノマーから誘導されたものである。これらには、たとえば、改質および未改質のポリスチレン、ABSタイプのグラフトコポリマー、ABおよびABAタイプのブロックおよびラジアルブロックコポリマーならびにビニル芳香族共役ジエンコア・シェルグラフトコポリマーが含まれる。改質および未改質のポリスチレンには、ホモポリスチレンおよびブタジエンゴムで改質されたポリスチレンのようなゴムで改質されたポリスチレン（別に耐衝撃性ポリスチレンまたはHIPSとも呼ばれる）が含まれる。別の有用なポリスチレンとしては、たとえば、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)(SAN)、スチレン-ブタジエンコポリマーさらには改質された α -および β -置換スチレンおよび米国特許第3,383,435号に開示されているあらゆるスチレン樹脂を始めとする、スチレンと各種のモノマーとのコポリマー

ポリ(α -メチルスチレン)・ポリブタジエン。

このようなABブロックコポリマーは、フィリップス・ペトロリウム(Phillips Petroleum)の商標ソルブレ(SOLPRENE)を始めとしていくつかの販売元から商品として入手可能である。

さらに、ABAトリブロックコポリマーおよびその製造方法ならびに所望であればその水素化は、米国特許第3,149,182号、第3,231,635号、第3,462,162号、第3,287,333号、第3,595,942号、第3,694,523号および第3,842,029号に開示されている。

トリブロックコポリマーの例としては次のものがある。ポリスチレン・ポリブタジエン・ポリスチレン(SBS)、ポリスチレン・ポリイソブレン・ポリスチレン(SIS)、ポリ(α -メチルスチレン)・ポリブタジエン・ポリ(α -メチルスチレン)、およびポリ(α -メチルスチレン)・ポリイソブレン・ポリ(α -メチルスチレン)。

特に好ましいトリブロックコポリマーは、シェル(Shell)からカリフレックス(CARIFLEX[®])、クレートンD(KRATON D[®])およびクレートンG(KRATON G[®])として市販されている。

もうひとつ別の群の衝撃改質剤は共役ジエンから誘導される。共役ジエンを含有する多くのコポリマーについては上で既に述べたが、補足的な共役ジエン改質剤樹脂として

は、たとえば1種以上の共役ジエンのホモポリマーおよびコポリマーがあり、たとえば、ポリブタジエン、ブタジエン・スチレンコポリマー、ブタジエン・グリシジルメタクリレートコポリマー、イソブレン・イソプレンコポリマー、クロロブタジエンポリマー、ブタジエン・アクリロニトリルコポリマー、ポリイソブレンなどが含まれる。エチレン・プロピレン・ジエンモノマーゴムも使用し得る。これらのEPDMの異型は、主成分のエチレン単位、中位数のプロピレン単位および約20モル%までの非共役ジエンモノマー単位とからなる。多くのそのようなEPDMとその製造方法が米国特許第2,933,480号、第3,000,886号、第3,407,158号、第3,093,621号および第3,379,701号に開示されている。

他の適切な衝撃改質剤はコア・シェル型のグラフトコポリマーである。一般にこれらは、主として共役ジエンのゴム質コアまたは主として架橋アクリレートのゴム質コアと、この上に重合されている、モノアルケニルアレンおよび/またはアクリル系モノマー単独から成るいは好ましくは他のビニルモノマーとの組合せから誘導された1種以上のシェルとを有する。このようなコア・シェルコポリマーは、たとえばローム・アンド・ハース・カンパニー(Rohm and Haas Company)から商品名KM-611、KM-653およびKM-330として広く市販されており、米国特許第3,808,180号、第4,034,013号、第4,096,202号、第4,180,494号および第

4,292,233号に記載されている。

使用した樹脂同士の間相互貫入網目構造がコアとシェルとの境界を特色づけているコア・シェルコポリマーも有用である。この点で特に好ましいのはゼネラル・エレクトリック・カンパニー(General Electric Company)から入手でき、ジェロイ(GELOYTM)樹脂として販売されており、しかも米国特許第3,944,631号に記載されているASAタイプのコポリマーである。特にポリエステルブレンドでは、たとえば、相互貫入網目構造を介してポリスチレン・シェルに結合しているポリ(アルキルアクリレート)コアを含有するコア・シェルエラストマーが有用であることが多く、これらは1985年12月20日に出願された米国出願第811,800号にさらに詳細に開示されている。

さらに、上述のポリマーおよびコポリマーに、官能基および/または極性もしくは活性基を有するモノマーが共重合またはグラフトされているものを用いてもよい。最後に、その他の適切な衝撃改質剤としてチオコール(Thiokol)ゴム、ポリサルファイドゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(たとえばポリプロピレンオキシド)、エピクロロヒドリンゴム、エチレン・プロピレンゴム、熱可塑性ポリエステルエラストマーおよび熱可塑性エーテル・エステルエラストマーがある。

好ましい衝撃改質剤はアルケニル芳香族化合物とオレフィン共役ジエンとのブロック(典型的にはブロック、トリブロックまたはラジアルテラブロック)コポリマーである。

最も普通の場合、少なくともひとつのブロックがスチレンから誘導され、少なくともひとつの他のブロックがブタジエン、イソブレン、エチレンおよびブチレンの少なくとも1種から誘導されている。特に好ましいのは、ポリスチレンの末端ブロックとオレフィンまたはジエンから誘導された中央ブロックとを有するトリブロックコポリマーである。ブロックの1個を1種以上のジエンから誘導する際には、選択的水素化によってその中の脂肪族不飽和を低減させるのが有利であることが多い。これらの衝撃改質剤の重量平均分子量は約50,000~300,000の範囲が典型である。このタイプのブロックコポリマーはシェル・ケミカル・カンパニー(Shell Chemical Company)からクレートン(KRATON)という商標で市販されており、クレートン(KRATON)D1101、G1650、G1651、G1652、G1657およびG1702が含まれる。

コポリマーを含有するブレンド中に存在していてもよい他の有用成分としては、充填材、熱安定剤、着色剤、安定剤、溶剤防止剤、顔料などがあり、これらは通常の量で使用する。その他の樹脂状成分が存在することも考えられる。これらには、ブタジエン、スチレン、ブチルアクリレートおよびメチルメタクリレートなどのモノマーの各種のグラフトコポリマーとコア・シェルコポリマーのような、ポリエステルと相溶性のある衝撃改質剤がある。そのようなコポリマーが存在するとブレンドの低温脆性が改良されることが多い。

コポリマーを含有するブレンドの製造は、通常、均一な樹脂ブレンドの形成に適合する条件下で達成される。そのような条件としては、典型的にはおよそ160~300度の範囲の温度で、他の点は既に記載した条件下での押出が包含されることが多い。押出は、組成物にかなりの剪断力を加え、それによってその粒子サイズを減少させるスクリーニング式か類似のエクストルーダーで行なうのが便利であり得る。時に、一回より多くの押出をすることによって有効な混和を確保すると組成物の衝撃強さが増大することがある。

ポリフェニレンエーテル・ポリエステルおよびポリアミドのブレンド組成物の製造と性質を以下の実施例で例示する。

実施例19~21

本発明の官能化されたポリフェニレンエーテルを含むポリフェニレンエーテルが49部、市販のポリアミド・66が41部および衝撃改質剤が10部の混合物をジャーミル内でタンブル混合し、二軸式エクストルーダーを用いて200rpmで185~345度の範囲の温度で押出した。衝撃改質剤は、選択的に水素化されたブタジエン中央ブロックを有し、末端ブロックと中央ブロックの重量平均分子量がそれぞれ29,000および118,000である市販のスチレン・ブタジエン・スチレントリブロックコポリマーであった。

押出物を水中で急冷し、ペレット化し、真空オーブン中で乾燥した。次にこれを300℃、77.3kg/cm²で射出成形してノッチ付アイゾット試験片とした。結果は表Ⅲにまとめて示す。

表 Ⅲ

官能化された P P E			
全 P P E に対する		衝撃強さ	
実施例	種 類	重量%	ジュール/m
10	実施例 1 [*]	25	160
20	実施例 3	12.5	85
21	実施例 3	25	112

^{*} トルエンからメタノールで再沈殿

実施例 22～24

通常の条件下の二軸式エクストルーダーで押出して、官能化されたポリフェニレンエーテル、ポリエステル、および実施例 19～21の衝撃改質剤のブレンドを成型した。関連する割合とパラメーターを表Ⅳに挙げる。成分のパーセントはすべて重量による。ポリエステルは「PET」（ポリエチレンテレフタレート）または「PBT」（ポリブチレンテレフタレート）と数平均分子量で表わした。

表 Ⅳ

実施例	22	23	24
ポリフェニレンエーテル (%)			
実施例 1	38	--	--
実施例 2	--	38	36
ポリエステル (%)			
PBT、40.000	54	55	--
PET、45.000	--	--	55
衝撃改質剤 (%)	10	9	9
アイゾット衝撃強さ (ノッチ付)			
ジュール/m	134	219	64
降伏時引張強さ (MPa)	47.5	49.0	53.1
破断時引張強さ (MPa)	41.8	43.4	48.3
破断時伸び (%)	70	38	75
引張モジュラス (GPa)	--	--	0.80
熱変形温度 (℃)	187	--	--

国際調査報告

International Searching Report No. PCT/US37/01127

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Inventor's classification and, if available, the classification of the International Searching Authority)		
INT. CL. 4 C08G 65/48; C08L 71/04, 77/02, 77/06 U.S. CL. 525/391, 392, 397, 420, 423, 430, 431, 432 **		
2. FIELD OF SEARCH		
3. SUMMARY OF THE INVENTION		
4. CLAIMS		
5. DESCRIPTION OF THE INVENTION		
6. ABSTRACT		
7. REFERENCES CITED		
8. OTHER PUBLICATIONS		
9. OTHER INFORMATION		
10. OTHER INFORMATION		
11. OTHER INFORMATION		
12. OTHER INFORMATION		
13. OTHER INFORMATION		
14. OTHER INFORMATION		
15. OTHER INFORMATION		
16. OTHER INFORMATION		
17. OTHER INFORMATION		
18. OTHER INFORMATION		
19. OTHER INFORMATION		
20. OTHER INFORMATION		
21. OTHER INFORMATION		
22. OTHER INFORMATION		
23. OTHER INFORMATION		
24. OTHER INFORMATION		
25. OTHER INFORMATION		
26. OTHER INFORMATION		
27. OTHER INFORMATION		
28. OTHER INFORMATION		
29. OTHER INFORMATION		
30. OTHER INFORMATION		
31. OTHER INFORMATION		
32. OTHER INFORMATION		
33. OTHER INFORMATION		
34. OTHER INFORMATION		
35. OTHER INFORMATION		
36. OTHER INFORMATION		
37. OTHER INFORMATION		
38. OTHER INFORMATION		
39. OTHER INFORMATION		
40. OTHER INFORMATION		
41. OTHER INFORMATION		
42. OTHER INFORMATION		
43. OTHER INFORMATION		
44. OTHER INFORMATION		
45. OTHER INFORMATION		
46. OTHER INFORMATION		
47. OTHER INFORMATION		
48. OTHER INFORMATION		
49. OTHER INFORMATION		
50. OTHER INFORMATION		
51. OTHER INFORMATION		
52. OTHER INFORMATION		
53. OTHER INFORMATION		
54. OTHER INFORMATION		
55. OTHER INFORMATION		
56. OTHER INFORMATION		
57. OTHER INFORMATION		
58. OTHER INFORMATION		
59. OTHER INFORMATION		
60. OTHER INFORMATION		
61. OTHER INFORMATION		
62. OTHER INFORMATION		
63. OTHER INFORMATION		
64. OTHER INFORMATION		
65. OTHER INFORMATION		
66. OTHER INFORMATION		
67. OTHER INFORMATION		
68. OTHER INFORMATION		
69. OTHER INFORMATION		
70. OTHER INFORMATION		
71. OTHER INFORMATION		
72. OTHER INFORMATION		
73. OTHER INFORMATION		
74. OTHER INFORMATION		
75. OTHER INFORMATION		
76. OTHER INFORMATION		
77. OTHER INFORMATION		
78. OTHER INFORMATION		
79. OTHER INFORMATION		
80. OTHER INFORMATION		
81. OTHER INFORMATION		
82. OTHER INFORMATION		
83. OTHER INFORMATION		
84. OTHER INFORMATION		
85. OTHER INFORMATION		
86. OTHER INFORMATION		
87. OTHER INFORMATION		
88. OTHER INFORMATION		
89. OTHER INFORMATION		
90. OTHER INFORMATION		
91. OTHER INFORMATION		
92. OTHER INFORMATION		
93. OTHER INFORMATION		
94. OTHER INFORMATION		
95. OTHER INFORMATION		
96. OTHER INFORMATION		
97. OTHER INFORMATION		
98. OTHER INFORMATION		
99. OTHER INFORMATION		
100. OTHER INFORMATION		

International Searching Report No. PCT/US37/01127

PCT/US37/01127	
** Con't. U.S. Cl.	
525/391, 392, 397, 420, 423, 430, 431, 432 **	
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Inventor's classification and, if available, the classification of the International Searching Authority)	
2. FIELD OF SEARCH	
3. SUMMARY OF THE INVENTION	
4. CLAIMS	
5. DESCRIPTION OF THE INVENTION	
6. ABSTRACT	
7. REFERENCES CITED	
8. OTHER PUBLICATIONS	
9. OTHER INFORMATION	
10. OTHER INFORMATION	
11. OTHER INFORMATION	
12. OTHER INFORMATION	
13. OTHER INFORMATION	
14. OTHER INFORMATION	
15. OTHER INFORMATION	
16. OTHER INFORMATION	
17. OTHER INFORMATION	
18. OTHER INFORMATION	
19. OTHER INFORMATION	
20. OTHER INFORMATION	
21. OTHER INFORMATION	
22. OTHER INFORMATION	
23. OTHER INFORMATION	
24. OTHER INFORMATION	
25. OTHER INFORMATION	
26. OTHER INFORMATION	
27. OTHER INFORMATION	
28. OTHER INFORMATION	
29. OTHER INFORMATION	
30. OTHER INFORMATION	
31. OTHER INFORMATION	
32. OTHER INFORMATION	
33. OTHER INFORMATION	
34. OTHER INFORMATION	
35. OTHER INFORMATION	
36. OTHER INFORMATION	
37. OTHER INFORMATION	
38. OTHER INFORMATION	
39. OTHER INFORMATION	
40. OTHER INFORMATION	
41. OTHER INFORMATION	
42. OTHER INFORMATION	
43. OTHER INFORMATION	
44. OTHER INFORMATION	
45. OTHER INFORMATION	
46. OTHER INFORMATION	
47. OTHER INFORMATION	
48. OTHER INFORMATION	
49. OTHER INFORMATION	
50. OTHER INFORMATION	
51. OTHER INFORMATION	
52. OTHER INFORMATION	
53. OTHER INFORMATION	
54. OTHER INFORMATION	
55. OTHER INFORMATION	
56. OTHER INFORMATION	
57. OTHER INFORMATION	
58. OTHER INFORMATION	
59. OTHER INFORMATION	
60. OTHER INFORMATION	
61. OTHER INFORMATION	
62. OTHER INFORMATION	
63. OTHER INFORMATION	
64. OTHER INFORMATION	
65. OTHER INFORMATION	
66. OTHER INFORMATION	
67. OTHER INFORMATION	
68. OTHER INFORMATION	
69. OTHER INFORMATION	
70. OTHER INFORMATION	
71. OTHER INFORMATION	
72. OTHER INFORMATION	
73. OTHER INFORMATION	
74. OTHER INFORMATION	
75. OTHER INFORMATION	
76. OTHER INFORMATION	
77. OTHER INFORMATION	
78. OTHER INFORMATION	
79. OTHER INFORMATION	
80. OTHER INFORMATION	
81. OTHER INFORMATION	
82. OTHER INFORMATION	
83. OTHER INFORMATION	
84. OTHER INFORMATION	
85. OTHER INFORMATION	
86. OTHER INFORMATION	
87. OTHER INFORMATION	
88. OTHER INFORMATION	
89. OTHER INFORMATION	
90. OTHER INFORMATION	
91. OTHER INFORMATION	
92. OTHER INFORMATION	
93. OTHER INFORMATION	
94. OTHER INFORMATION	
95. OTHER INFORMATION	
96. OTHER INFORMATION	
97. OTHER INFORMATION	
98. OTHER INFORMATION	
99. OTHER INFORMATION	
100. OTHER INFORMATION	

第1頁の続き

④Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

//(C 08 L 71/04
77:00)

優先権主張 ④1986年9月29日④米国(U S)④912,705